



(19)

(11) Publication number:

54021896 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number:

52087168

(51) Int. Cl. :

G01N 21/02

(22) Application date:

20.07.77

(30) Priority:		(71) Applicant:	MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(43) Date of application publication:	19.02.79	(72) Inventor:	TSUKAMOTO HIDEO TAKEUCHI NAOKAZU ABE MICHIO
(84) Designated contracting states:		(74) Representative:	

(54) NO2 DENSITOMETER

Abstract Drawing

(57) Abstract:

PURPOSE: To realize equal interval graduations for concentration without adding logarithmic transducer or the like to meter or their indicator by combining light source, detector and NO2 absorption spectrum in proper conditions and proportionally relating the signal strength and concentration in a wide range.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japlo

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開

昭54-21896

⑤Int. Cl.²
G 01 N 21/02

識別記号

⑥日本分類
111 F 2
113 C 13

庁内整理番号
7458-2G

④公開 昭和54年(1979)2月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④NO₂濃度計

②特 願 昭52-87168
②出 願 昭52(1977)7月20日
②発 明 者 塚本英雄
安城市里町北井畑1-43
同 竹内直和

春日井市白山町1051-9
⑦発 明 者 阿部道雄
豊明市新田町吉池18番地4
⑦出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号
⑦代 理 人 弁理士 坂間暁 外2名

明 細 書

1 発明の名称

NO₂濃度計

2 特許請求の範囲

光源にタングステンランプ、検出器にブルー
センシティブフォトダイオードを用い、組み合わせ
特性が350~800nmの可視光線波長域に光
感度特性を有するようにしてNO₂濃度と透過率
を正比例するようにしたことを特徴とするNO₂
濃度計。

3 発明の詳細な説明

大気汚染防止の目的で、汚染源である自動車
排ガス・煙道排ガス等の中に含まれる窒素酸化
物(NO_x)を計測するガス濃度計は種々開発さ
れ、赤外線あるいは紫外線の光吸収を利用する
もの、一酸化窒素が酸化するときの発光現象を
利用するケミルミネッセンス法あるいはガス透
過性膜を通して電解液に吸収させ所定の酸化電
位を与えたとき生ずる電解電流を測定する定電
位電解法によるもの等が実用化されている。

しかしながら、これら市販されている計器は

一般に装置が複雑なため、高価で取扱いに熟練
を要するものが多い。特に光吸収を利用する方
法においては、測定成分の光吸収波長に合せた
光源にするため光学フィルタ、プリズム等の分
光手段を使用し、これに伴なつて光源エネルギー
の利用率が低く、検出器からの信号の増幅手段
は、高S/N比、高利得率の増幅器を使用してい
る。

また、光吸収率と測定成分濃度の関係は、一
般によく知られるランベート・ベアの法則に従
い、測定成分濃度は信号強度の対数に比例する
ため増幅された信号をそのままメータ等の指示
計で表示する場合はメータの指示目盛りを対数
目盛りとしなければならず、特に高濃度側の判
読が困難となる。この不具合を解消するため増
幅器内に対数変換器を組み込み対数補正をして
メータ指示を等間隔目盛りにする方法が採られ
ているものもある。

1字訂正

本発明は、以上の事情に鑑み安価かつ高精度
なNO₂濃度計を提供するべく、光源にタングステ

ンランプ。検出器にブルーセンシティブホトダイオードを用い。組み合わせ特性が350~800nmの可視光線波長域に光感度特性を有するようにしてNO₂濃度と透過率を正比例するようにしたことを特徴とするNO₂濃度計を提案するものである。

すなわち本発明NO₂濃度計は、窒素酸化物のうち二酸化窒素NO₂が紫外から可視光線領域に幅広い吸収波長帯を持つことに着目し、この波長域に高感度なブルーセンシティブホトダイオードと、この波長域に対して十分な光エネルギーを有するタンダステンランプを使用して、光学フィルタあるいはプリズム光源を分光することなく、NO₂の吸収スペクトルの長波長域(400~600nm)の吸収を利用することにより、光源利用率を高め、安価な検出器および増幅器で装置化することを可能にし、さらに光源、検出器、NO₂吸収スペクトルを適当な条件で組み合わせることにより、高範囲に信号強度と濃度を比例関係にすることを可能としたため、メータ等

の指示計が対数変換器等を加えることなく濃度等間隔目盛りとすることができる。

本発明NO₂濃度計の一実施例を図面について説明する。第1図は本発明の実施例を示す可視光線吸収法を利用したNO₂濃度計の概略図であり、1は光源でタンダステンランプを使用し、2は光電変換素子検出器としてブルーセンシティブホトダイオード、4は検出器より得られる電気信号の増幅器、3は試料ガスを封じ込める試料セルでセル窓3aは測定に使用する光の波長に対して透明度の高い石英板あるいはガラス板を使用する。本図において光源1を出た光は試料セル3を通り、このとき試料セル3中のNO₂によつて光吸収され、減衰した光が検出器2に到達し、光エネルギー減衰量を検出器2で検出し、NO₂濃度に換算表示する。

第2図は、本発明で使用した光源1および検出器2の波長に対する特性を示すものであり、5は光源1の放射光エネルギー分布、6は検出器3の波長感度であり、光源1のエネルギー特性5

と検出器3の波長感度6で得られる総合感度を8に示す。さらにNO₂の吸収スペクトルを7に併記してある。

光吸収法によるガス濃度の測定は、一般によく知られるランバート・ベアの法則に基ずく。すなわち(1)式で示されるように、

$$I = I_0 \exp(-K \cdot C \cdot \ell) \dots \dots \dots (1)$$

ここでI₀: 試料に入射する光エネルギー

I : 試料を通過した光エネルギー

K : 吸光係数

C : 試料中の測定成分濃度

ℓ : 光が通過する試料長さ

測定成分濃度Cは光の通過する試料長さℓが一定であれば入射光エネルギーと通過光エネルギー比の対数(ℓa(I₀/I))に比例することを意味する。これを実証するため、光源に1Wのタンダステンランプ、検出器にブレナ型シリコンブルーセン

シティブホトダイオード、単色光を得るために450nmに透過率極大値を持つ銀干渉フィルタを使用し、試料光路長1mの試料セルで実験した。結果は、第3図曲線9に示すようにNO₂濃度に対して透過率は指数関数的に減少し、ランバート・ベアの法則によく一致していることが確かめられた。

本発明は、NO₂を含む被測定ガスである燃焼排ガス組成において、NO₂以外のほとんどすべての気体成分が可視光線(波長400~800nm)の領域で光吸収帯が存在しないことに着目し、検出器と光源によつて決まる総合感度特性が、第2図の曲線8で示すように、短波長側が400nm以下で感度を持たないような組み合わせを作ることにより達成できた。

すなわち、本発明の装置は、第2図において、被測定ガス中にNO₂が存在しない場合I₀は、曲線8でかこまれる面積となり、NO₂が存在して光吸収されると、NO₂の吸収スペクトル7と曲線8とが重なり合う部分の光エネルギー分だけ減

少することになり、 NO_2 濃度と光の透過率の関係は、第3図の曲線10に示すように濃度に対して透過率の減少率が非常に小さくなる。

このことはランバート・ベアの法則において吸光係数が見かけ上非常に小さくなることを意味し、さらに透過率減少の非常に小さい領域では、濃度と透過率の関係はほぼ直線とみなすことができる。さらに光源エネルギーの利用効率すなわち検出器へ到達する光エネルギーで見ると、今回比較実験のために使用した銀干渉フィルタは、光透過率が最大透過波長においても30%、半値幅が10～20nm程度であるため、 NO_2 の吸収帯のみで比較して第4図に示すように銀干渉フィルタを使用しない方法による結果(曲線11)は、使用した方法による結果(曲線12)に比べて5～10倍の出力が得られ、さらに濃度対出力電圧は、よく直線に乗っている。

以上のように本発明によれば、同一条件の光源を使用すれば検出器以後の信号増幅器の利得を小さくすることができるため、増幅器電気系

のS/N比を高くとることが容易であり、測定結果の表示手段においても対数変換器などを使用することなく、直線化出力となる。また、同一増幅器を使用する場合には光源容量を小さくすることができるため、光源発熱が少なく、温度ドリフトを防止するための冷却手段が非常に容易となる。この場合も測定結果の直線性は変化することはない。

本発明の実施例は、測定方式を単光束方式で行ない10に相当する電気信号を増幅器内で演算処理し透過率を測定したが、他に同一特性を有する検出器を使用して複光束方式を採用し、直流法による差動増幅、あるいは機械的または電気的なチョップ方式など従来よく知られている方式に応用してもいずれも好結果を得ることは言うまでもない。検出器と光源の結合感度特性が赤外線領域まで通ずる組み合わせでは、赤外線領域で多くの気体成分が吸収帯を有するので、望ましくは700nm以上の長波長域がカットできる光学フィルタを使用することが望ましい。

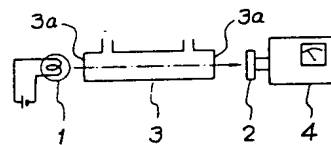
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明 NO_2 濃度計の一実施例の説明図、第2図は同上における光源および検出器の特性を示す図表、第3図は同上における NO_2 濃度と透過率の関係を示す図表、第4図は同上における NO_2 濃度と出力との関係を示す図表である。

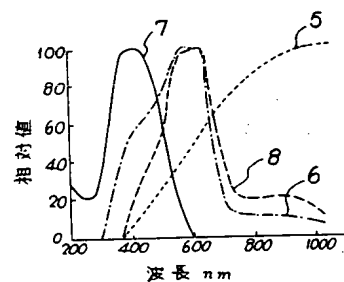
1…光源、2…検出器、3…試料セル、4…増幅器。

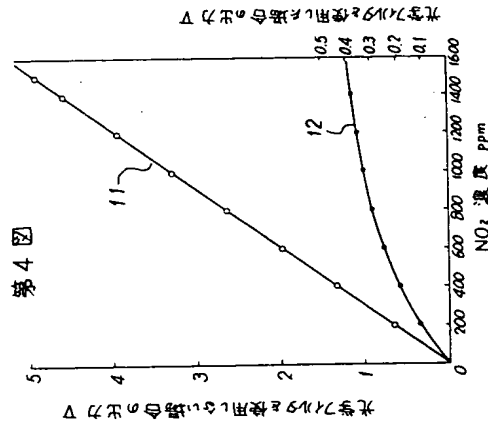
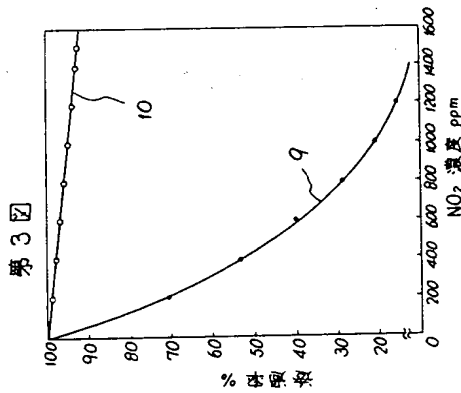
代理人 坂 間 暁

第1図



第2図





手続補正書(自発)

昭和52年10月19日

特許庁長官 熊谷 昌二 殿

事件の表示

昭和52年

特許願第 87168 号

発明の名称

NO₂濃度計

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
名 称 (620) 三菱重工業株式会社

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
三菱重工業株式会社内(電 212-3111)
氏 名 (6124) 井澤士 坂 間 暁

補正命令の日付(発送日)

昭和 年 月 日

補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の図

補正の内容

別紙の通り

本補明細書を次の通り補正する。

1. 特許請求の範囲を、次の通り訂正する。

「光源にタングステンランプ、検出器にブルーセンシティブフォトダイオードを用い、組み合せ特性が350~800nmの可視光線波長域に光感度特性を有するようにしてNO₂濃度と透過率を正比例するようにしたことを特徴とするNO₂濃度計。」

2. 3頁2行、同頁15行、6頁2行、同頁11

行、同頁14行、7頁12行、8頁19行の

「um」を「nm」と訂正する。